

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-105456

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

G02B 5/20

G02F 1/1335

G03F 7/032

(21)Application number : 11-216800

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD
THE INCTEC INC

(22)Date of filing : 30.07.1999

(72)Inventor : UEDA KENJI
SHIODA SATOSHI
NISHIJIMA KOKEI
MUKOYAMA TOMOAKI
MIHASHI SHUICHI

(30)Priority

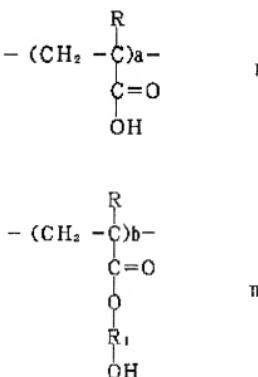
Priority number : 10216868 Priority date : 31.07.1998 Priority country : JP

(54) PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin composition excellent in curability and alkali solubility while controlling the contents of alkali-soluble groups and radical polymerizable groups such as (meth)acryloyl groups and to easily produce a color filter having superior flatness and enabling a color liquid crystal display device excellent in display quality and having high reliability.

SOLUTION: The photosensitive resin composition consists of a copolymerized resin containing a product obtained by allowing parts of constituent units of formulae I and II to react with a (meth)acryloylalkyl isocyanate compound by way of carboxyl or hydroxyl groups as constituent units, a multifunctional photopolymerizable acrylate monomer, an epoxy resin and an initiator. The color filter uses the photosensitive resin composition as a protective film forming material. In the formulae, R is H or 1-5C alkyl and R1 is 2-4C alkylene.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-105456

(P2000-105456A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/027	5 1 3	G 0 3 F 7/027	5 1 3
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1
G 0 2 F 1/1335	5 0 5	G 0 2 F 1/1335	5 0 5
G 0 3 F 7/032	5 0 1	G 0 3 F 7/032	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-216800

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(22)出願日 平成11年7月30日(1999.7.30)

(71)出願人 000183923

ザ・インクテック株式会社

神奈川県横浜市緑区青砥町450番地

(31)優先権主張番号 特願平10-216868

(72)発明者 楢田 健治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(32)優先日 平成10年7月31日(1998.7.31)

大日本印刷株式会社内

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(74)代理人 100095120

弁理士 内田 亘彦 (外7名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物及びカラーフィルター

(57)【要約】

【課題】本発明は、アルカリ可溶性基や(メタ)アクリロイル基等のラジカル重合性基の含有量の制御可能で、硬化性、アルカリ可溶性に優れた感光性樹脂組成物及び製造工程が簡便であり、かつ、優れた平坦性を備え、表示品質に優れた信頼性の高いカラー液晶表示装置を可能とするカラーフィルタを提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の感光性樹脂組成物は、下記一般式(1)、(2)で示される構成単位が、そのカルボキシル基または水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とする特定の共重合樹脂と、2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、エポキシ樹脂と、開始剤とからなり、また、カラーフィルターは、該感光性樹脂組成物を保護膜形成材料とするものである。

【化1】



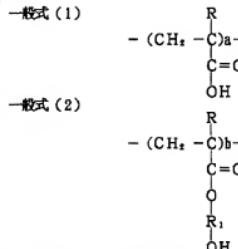
(式中、Rは水素、または炭素数1~5のアルキル基、

R₁は炭素数2~4のアルキレン基を表わす。)

【特許請求の範囲】

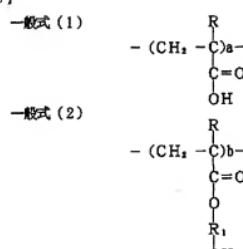
【請求項1】 下記一般式(1)、(2)で示される構成単位が、そのカルボキシル基または水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、下記一般式(1)に由来する構成単位を5モル%～55モル%、下記一般式(2)に由来する構成単位を5モル%～95モル%含有し、(メタ)アクリロイル基を5モル%～95モル%含み、酸価が5mg KOH/g～400mg KOH/gであり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～1,000,000である共重合樹脂と、2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、エポキシ樹脂と、開始剤とからなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化1】



10 構成単位が、そのカルボキシル基または水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、下記一般式(1)に由来する構成単位を5モル%～55モル%、下記一般式(2)に由来する構成単位を5モル%～95モル%含有し、(メタ)アクリロイル基を5モル%～95モル%含み、酸価が5mg KOH/g～400mg KOH/gであり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～1,000,000である共重合樹脂と、2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、エポキシ樹脂と、開始剤とからなる感光性樹脂組成物を塗布して露光、アルカリ現像を行い、加熱処理を施して形成されたものであることを特徴とするカラーフィルタ。

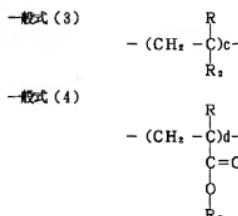
【化3】



(式中、Rは水素、または炭素数1～5のアルキル基、R₁は炭素数2～4のアルキレン基を表わす。)

【請求項2】 共重合樹脂が、共重合成分として、さらに、下記一般式(3)で示される構成単位を0モル%～75モル%、下記一般式(4)で示される構成単位を0モル%～75モル%含有することを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

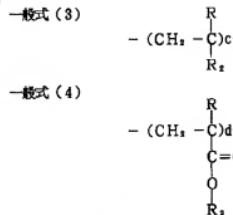
【化2】



30 (式中、Rは水素、または炭素数1～5のアルキル基、R₂は炭素数2～4のアルキレン基を表わす。)

【請求項4】 保護膜における共重合樹脂が、共重合成分として、さらに、下記一般式(3)で示される構成単位を0モル%～75モル%、下記一般式(4)で示される構成単位を0モル%～75モル%含有することを特徴とする請求項3記載のカラーフィルター。

【化4】



(式中、Rは水素、または炭素数1～5のアルキル基、R₂は芳香族炭素環、R₃はアルキル基、またはアラルキル基を表わす。)

【請求項3】 透明基板と、該透明基板上に形成された着色層と、該着色層を覆うように形成された保護膜とを備え、該保護膜は、下記一般式(1)、(2)で示され

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物及び該感光性樹脂組成物を保護膜に使用したカラーフィルタに係り、特に表示品質に優れ信頼性の高いカラー液晶表示装置を可能とするカラーフィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、フラットディスプレーとして、カラーの液晶表示装置が注目されている。一般に、カラー液晶表示装置は、カラーフィルタと対向電極基板とを対向させ、その間隙部（1～10μm）に液晶層を形成した構造である。カラーフィルタは、透明基板上にプラックマトリックスと複数の色（通常、赤（R）、緑（G）、青（B）の3原色）からなる着色層、または、最近ではカラーホログラムを備え、この上に保護膜と透明電極が順に積層された構造である。そして、各色の着色層R、G、Bのそれぞれの画素やカラーホログラムに対応する部分の液晶層の光透過率を制御することによりカラー画像を得るように構成されている。

【0003】このようなカラーフィルタを構成する保護膜は、カラーフィルタが着色層からなる場合には、その保護とカラーフィルタの平坦化の役割を果たしている。一般に、カラー液晶表示装置では、カラーフィルタの透明基板表面のうねりに起因するギャップムラ、R、G、B画素間でのギャップムラあるいはR、G、Bの各画素内でのギャップムラが存在して透明電極の平坦性が損なわれるという問題があり、色ムラ、コントラストムラが生じ、画像品質の低下を来すことになる。特に、STN方式のカラー液晶表示装置では、平坦性が画像品質に大きな影響を与えるため、保護膜の平平坦化の機能は極めて需要である。

【0004】また、保護膜は、カラーフィルタと対向電極基板との接着性が重要であるが、カラーフィルタと対向電極基板とを接着した後の表示品質検査で不良と判断された場合のカラーフィルタの再利用適性を考えると、透明基板上の着色層を被覆する特定領域にのみ形成することが好ましい。このため、保護膜形成は、硬化すべき部分をマスクによって限定することが容易な光硬化性の樹脂を用いて行われている。

【0005】また、従来の保護膜形成用の樹脂は、露光後の現象において有機溶剤を使用するものであり、取り扱いおよび廃液処理の点で煩雑であり、経済性、安定性に欠けるものであり、このような問題を解決するために、光硬化性樹脂に酸性基を導入し、露光後の現像をアルカリ現像とすることを可能とした光硬化性樹脂が開発されている。そして、このようなアルカリ可溶性光硬化性樹脂として、例えば重量平均分子量が約2,000のオクレゾールノボラックエキシアクリレート等が知られているが、アルカリ可溶性を規定するカルボン酸基、また、硬化性を規定するアクリロイル基をモノマー単位として有することから樹脂中におけるカルボン酸基やアクリロイル基の割合が一定となるものである。。

【0006】そこで、感光性樹脂組成物中のラジカル重合性基密度向上のために、低分子多官能アルコールのアクリロイル変性物質、例えば6官能アルコールであるジベンタエリスリトールヘキサクリレート（DPHA）などを多数導入することも考えられるが、粘度が低下しうすり、コーティング適性を損なうという問題があり、また、カラーフィルターにした際も、著しい硬化収縮の為に塗膜に亀裂が生じたり、密着不良を引き起こすという問題がある。

10 【0007】また、一般に（メタ）アクリロイル基等のラジカル反応性基を導入する方法として、例えばウレタンアクリレートの調製方法としては、ジオール類にジイソシアネートを反応させて、ジイソシアネート基を過剰とすることで反応物の末端にイソシアネート基を残し、このイソシアネート基を2-ヒドロキシエルメタクリレートとを反応させ、末端にメタクリロイル基等のラジカル重合性基を導入する方法が知られているが、導入されるメタクリロイル基は原理的には両末端にしか導入されない。さらに、（メタ）アクリロイル基を2個以上有する化合物を一部含有させてラジカル重合させる方法も考えられるが、ラジカル反応性基の含有量を制御することはできず、また、ゲル化等の問題もある。

20 【0008】このように、光硬化性樹脂におけるカルボキシル基等のアルカリ可溶性基や（メタ）アクリロイル基等のラジカル重合性基を、その硬化性、アルカリ可溶性等を考慮して制御することは困難であり、また、感光性樹脂組成物において、硬化性、アルカリ可溶性と共に塗膜性にも優れるものは得られていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルカリ可溶性基や（メタ）アクリロイル基等のラジカル重合性基の含有量の制御可能で、硬化性、アルカリ可溶性、塗膜性に優れた感光性樹脂組成物及び製造工程が簡便であり、かつ、優れた平坦性を備え、表示品質に優れた信頼性の高いカラー液晶表示装置を可能とするカラーフィルタを提供することを目的とする。

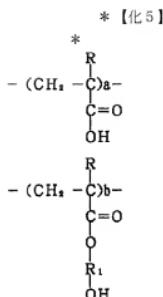
【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するため、本発明の感光性樹脂組成物は、下記一般式（1）、（2）で示される構成単位が、そのカルボキシル基または水酸基を介して（メタ）アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれ一部が反応した生成物を構成単位とし、下記一般式（1）に由來する構成単位を5モル%～55モル%、下記一般式（2）に由來する構成単位を5モル%～95モル%含有し、（メタ）アクリロイル基を5モル%～95モル%含み、酸価が5mg KOH/g～4,000mg KOH/gであり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～1,000,000である共重合樹脂と、2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、エポキシ樹脂と、開始

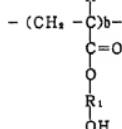
剤とからなることを特徴とする。

【0011】

一般式(1)



一般式(2)



(式中、Rは水素、または炭素数1～5のアルキル基、R₁は炭素数2～4のアルキレン基を表わす。)

また、本発明のカラーフィルターは、透明基板と、該透明基板上に形成された着色層と、該着色層を覆うように形成された保護膜とを備え、該保護膜は、上記一般式

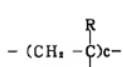
(1)、(2)で示される構成単位が、そのカルボキシル基または水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、上記一般式(1)に由来する構成単位を5モル%～55モル%、上記一般式(2)に由来する構成単位を5モル%～95モル%含有し、(メタ)アクリロイル基を5モル%～95モル%含み、酸価が5mg KOH/g～400mg KOH/gであり、かつボリスチレン換算重量平均分子量が10,000～1,000,000である共重合樹脂と、2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、エポキシ樹脂と、開始剤とからなる感光性樹脂組成物を塗布して露光、アルカリ現像を行い、加熱処理を施して形成されたものであることを特徴とする。

【0012】また、上記の感光性樹脂組成物及びカラーフィルターにおける共重合樹脂が、共重合成分として、さらに、下記一般式(3)で示される構成単位を0モル%～75モル%、下記一般式(4)で示される構成単位を0モル%～75モル%含有することを特徴とする。

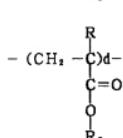
【0013】

【化6】

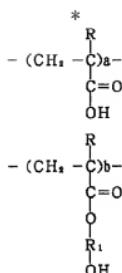
一般式(3)



一般式(4)



*【化5】



(式中、Rは水素、または炭素数1～5のアルキル基、R₁は芳香族炭素環、R₂はアルキル基、またはアラルキル基を表わす。)

【0014】

【明確の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物は、特定の共重合樹脂と、2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、エポキシ樹脂と、開始剤とからなる。

【0015】感光性樹脂組成物における特定の共重合樹脂について説明する。共重合樹脂は、後述するように上記一般式(1)、(2)に(メタ)アクリロイル基が導入された構成単位を基本的に有するものであり、更に、必要に応じて一般式(3)、(4)を共重合成分とする。以下、本発明において(メタ)アクリロイル基は、メタクリロイル基、またはアクリロイル基を意味し、(メタ)アクリル酸はメタクリル酸、またはアクリル酸を意味する。

【0016】上記一般式(1)～(4)におけるRは、水素、または炭素数1～5のアルキル基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-イソブチル基、tert-イソブチル基、n-ベンチル基等が例示される。

【0017】一般式(1)で示される共重合成分は、アルカリ現像性に寄与する成分であり、この構造単位を導入するためには、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシ-1-ブテン、2-カルボキシ-1-ヘキセン、2-カルボキシ-1-ヘプテン等が例示される。この一般式(1)で示される共重合成分の含有量は、共重合樹脂に要求されるアルカリ可溶性の程度により調整され、5モル%～55モル%、好ましくは10モル%～25モル%とされる。

【0018】一般式(2)で示される共重合成分は、基本的には(メタ)アクリロイル基が導入される成分であり、R₁としてはエチレン基、ブロピレン基、ブチレン

基等である。この構造単位を導入するために使用される単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示される。この一般式(2)で示される共重合成分は、水酸基を介して

(メタ) アクリロイルアルキルイソシアネート化合物と反応し、(メタ) アクリロイル基が導入される共重合成分であり、その含有量は共重合樹脂に要求される光重合性の程度により調整され、5モル%～95モル%、好ましくは10モル%～50モル%とされる。

【0019】一般式(3)で示される共重合成分は、本発明の共重合樹脂をカラーフィルタ保護膜等の塗膜形成用とする際に、共重合樹脂に塗膜性を付与する成分であり、R₁としては、フェニル基、ナフチル基等の芳香族環が例示される。この構造単位を導入するために使用される単量体としては、ステレン、α-メチルстиレン等であり、また、芳香族環は塩素、臭素等のハログン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、スルファン酸基、磷酸基等で置換されていてもよい。一般式(3)で示される共重合成分の含有量は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

【0020】更に、一般式(4)で示される共重合成分は、共重合樹脂をアルカリ現像型カラーフィルタ保護膜形成用とする際に、アルカリ現像性を抑制する成分であり、R₂としては、炭素数1～12のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が例示される。この構造単位を導入するために使用される単量体としては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ジクロベンタニル、(メタ) アクリル酸ジシンクロベンタニルオキシエチル、(メタ) アクリル酸イソボニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェニルエチル等の(メタ) アクリル酸のエテスル類が例示される。そして、一般式(4)で示される共重合成分の含有量は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

【0021】一般式(1)～一般式(4)の構造単位を導入するために使用される単量体は、それぞれ例示したものを単独でも、また混合して使用してもよい。

【0022】一般式(1)～一般式(4)の構造単位を有する特定の重合体を製造するために用いられる重合用溶媒としては、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、例えばテトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジ

チレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸-3-メトキシブチル等が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等も用いることができる。

【0023】重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを使用することができます。その具体例としては、2, 2'-アゾビソイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレノニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレノニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシビペラート、1, 1'-アビス-(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物、および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせてレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

【0024】一般式(1)～一般式(4)の構造単位を有する特定の重合体の製造においては、重量平均分子量を調節するために、分子量調節剤を使用することができます。例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハログン化炭化水素類、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ブチルデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカブタン類、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチロビルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン類、ターピーノーレン、α-メチルстиレンダイマー等が挙げられる。

【0025】一般式(1)～一般式(4)の構造単位を有する特定の重合体は、一般式(1)～一般式(4)の単量体のランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってよい。

【0026】ランダム共重合体の場合には、各単量体、触媒からなる配合組成物を、溶剤を入れた重合槽中に80～110℃の温度条件で2～5時間かけて滴下し、熟成させることにより重合させることができる。

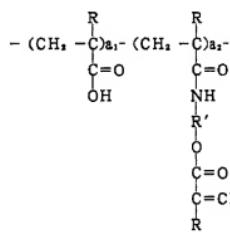
【0027】一般式(1)～一般式(4)の構造単位を有する特定の重合体のポリстиレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」または「M_w」といふ。)は、1, 0, 000～1, 000, 000の範囲のものとされ、酸価が5mg KOH/g～400mg KOH/g、水酸基価が5mg KOH/g～400mg KOH/gのものである。

【0028】本発明における共重合樹脂は、上記した一般式(1)～一般式(4)の構造単位を有する特定の重合体に(メタ) アクリロイル含有イソシアネート化合物を反応させることにより得られる。

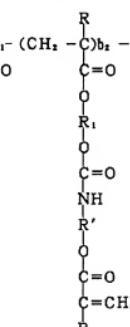
【0029】(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物としては、(メタ)アクリロイル基が炭素数2~6のアルキレン基を介してイソシアネート基(-NCO)と結合したもので、具体的には2-アクリロイルエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が例示される。2-メタクリロイルエチルイソシアネートは、昭和電工(株)製「カレンズMOⅠ」等で市販されている。

【0030】一般式(1)~一般式(4)で示される構造単位を有する共重合体と(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物との反応は、イソシアネート化合物を少量の触媒の存在下、共重合体溶液中に滴下することにより行なわれる。触媒としてはラクリン酸ジブチル錠等が挙げられ、また、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール一般式(5)

(一般式(1)由来の部分)



(一般式(2)由来の部分)



(式中、R、R₁は一般式(1)~(4)と同義であり、R'は炭素数2~6のアルキレン基、a₁+a₂は、一般式(1)のaと、また、b₁+b₂は、一般式(2)のbとそれぞれ同義である。)

(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物は、一般式(2)の構造単位におけるカルボキシル基との反応が一般式(1)の構造単位におけるカルボキシル基との反応に比して20倍近くの反応速度を有する。そのため、(メタ)アクリロイル基は一般式(2)の構造単位にして導入され、また、一般式(1)の構造単位にはそのカルボキシル基に一部(メタ)アクリロイル基が導入されるとしても、ほとんどのカルボキシル基が残存することとなる。

【0034】そして、一般式(2)に由来する構成単位の5モル%~95モル%のうち、b₁は0モル%~10モル%、b₂は5モル%~95モル%とでき、また、一般式(1)に由来する構成単位の5モル%~55モル%

*ル、2、3-ジ-tert-ブチルp-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

【0031】(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物は、一般式(1)~一般式(4)の構造単位を有する特定の重合体における一般式(2)の構造単位とは付加しウレタン結合により結合し、また、一般式(1)の構造単位とは、その一部が炭酸ガスを放出してアミド結合により結合する。

【0032】すなわち、一般式(1)、一般式(2)で示される構造単位を有する共重合体と(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物との反応生成物は、下記一般式(5)で示される。

【0033】

【化7】

のうち、a₁は5モル%~55モル%、a₂は0モル%~10モル%とでき、(メタ)アクリロイル基の導入量を調整することができる。

【0035】カラーフィルク保護膜形成用に適し、また、アルカリ可溶性と光硬化性の観点から、本発明の共重合樹脂においては、重量平均分子量が10,000~1,000,000、好ましくは20,000~100,000の範囲のものとされるのが好ましい。重量平均分子量が10,000より小さいと現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくく、また、パターンが作製できる場合も最終的な膜厚が減る(模滅り)等の問題があり、また、1,000,000より大きいとレジスト化した時の粘度が高くなりすぎ施工性が低下する、また、現像性が悪くなりパターンが抜けにくくなるなどの問題がある。

【0036】また、(メタ)アクリロイル基の導入量は、5モル%~95モル%、好ましくは10モル%~50

0モル%とするとよく、導入量が5モル%よりも少ないとき光硬化性が低く、塗膜密着性、レジスト特性の改善効果が小さい。

【0037】また、共重合樹脂の酸価は5mg KOH/g～400mg KOH/g、好ましくは、10mg KOH/g～200mg KOH/gとするとよく、酸価はアルカリ現像性と関係しており、酸価が低すぎると現像性が悪い、また、基板及びカラーフィルタ樹脂上への密着性が乏しい等の問題がある。また、酸価が高すぎると現像性が良すぎてバターン露光時のパターン形状を制御しにくい等の問題がある。また、共重合樹脂において、一般式(2)における水酸基は、必ずしも残す必要はない、水酸基価0mg KOH/g～200mg KOH/gとできるが、残す場合には、溶剤に対する溶解性を調節するのに有効である。

【0038】本発明に適した共重合樹脂について例示する。下記の共重合樹脂は、いずれも、一般式(1)で示される構成単位を2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)を単量体とし、また、一般式(2)で示される構成単位をアクリル酸(AA)を単量体とし、そのカルボキシル基または水酸基を介して2-メタクリリルエチルイソシアネート(昭和電工(株)製「カレンズMOI」)とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単*

*位とするものであり、更に、一般式(3)で示される構成単位としてステレン(S t)を単量体とし、一般式(4)で示される構成単位としてベンジルメタクリレート(BzMA)を単量体とするものである。

【0039】下記の表1に共重合樹脂組成(モル%)、表2にそのアクリロイル基含有量(モル%)、酸価(mg KOH/g)、ステレン換算重量平均分子量(Mw)を示す。

【0040】

【表1】

共重合樹脂 番号	HEMA	AA	S t	BzMA
(1)	18	30	37	15
(2)	20	20	35	25
(3)	18	30	52	0
(4)	18	30	0	52

【0041】

【表2】

共重合樹脂 番号	Mw	アクリロイル基 含有量	酸価
(1)	45,000	17.0	120
(2)	45,000	14.5	100
(3)	45,000	14.5	120
(4)	45,000	14.5	120

本発明の感光性樹脂組成物において、共重合樹脂は固形分比で5重量%～80重量%、好ましくは10重量%～50重量%含有される。80重量%より多いと粘度が高くなりすぎその結果流动性が低下し塗布性に問題が生じ、また、5重量%より少ないと粘度が低くなりすぎ塗布乾燥後の塗膜安定性が不充分であり、露光、現像適性を損なう等の問題がある。

【0042】2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーとしては、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)、ジベンタエリスリトールベンタアクリレート(DPPA)、ベンタエリスリトールトリアクリレート(PETTA)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)のエチレンオキシド3モル付加物、エチレンオキシド6モル付加物、ブロビレンオキシド3モル付加物、ブロビレンオキシド6モ

ル付加物等を挙げることができる。

【0043】モノマーは、感光性樹脂組成物中に固形分比3重量%～50重量%、好ましくは5重量%～20重量%含有される。50重量%より多いと粘度が低くなりすぎ塗布乾燥後の塗膜安定性が不充分なため、露光、現像適性を損なう等の問題があり、また、3重量%より少ないと現像の未露光部の抜けが悪くなる等の問題がある。

【0044】エポキシ樹脂は、露光、現像後に存在する未反応の酸性基と反応し、これによって保護膜に耐アルカリ性を付与するためのものである。使用するエポキシ樹脂としては、オルソクレゾールノボラック型、ビスフェノールAノボラック型、フェノールノボラック型、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂、クレゾールノボラック型のエポキシ樹脂等を挙げができる。このようなエポキシ樹脂は、感光性樹脂組成物中に固形分比1重

量%～20重量%、好ましくは3重量%～15重量%で含有される。エポキシ樹脂の含有量が1重量%未満では、保護膜に十分な耐アルカリ性を付与することができず、一方、エポキシ樹脂の含有量が20重量%を超えると、光硬化に供しないエポキシ樹脂量が多くなりすぎ、感光性樹脂組成物の保存安定性、現像適性が低下するので好ましくない。また、エポキシ樹脂は、感光性樹脂組成物の乾燥塗膜のタックを除去するために有用であり、添加量3重量%程度で十分な効果が発現する。本発明では、感光性樹脂組成物に含有されるエポキシ樹脂が、露光、アルカリ現像後においても反応することなく保護膜中に残存している酸性基と、加熱処理によって反応し、保護膜に優れた耐アルカリ性を付与することになる。

【0045】開始剤としては、2-メチル-1-[4-メチルチオ]フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2、2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4、5、4'、5'-テトラフェニル-1、2'-ビミダゾール、2、4-ジエチルチオキサン-4、4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられ、感光性樹脂組成物中に固形分比0.1重量%～20重量%の範囲で含有されることが好ましい。

【0046】また、シランカップリング剤をカラーフィルター層と基板ガラスとの密着性改善を目的として添加してもよく、ビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン、アミノシラン等を挙げることができる。より具体的には、ビニルシランとして、ビニルトリクロシリラン、ビニルトリス(β-メチキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等を使用することができる。また、アクリルシランとしては、γ-メタクリロキシプロピルトリメチジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチジメトキシシラン等を挙げることができる。エポキシシランとしては、 β - $(3,4\text{-エポキシクロヘキシル})$ エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。さらに、アミノシランとしては、N- β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。その他のシランカップリング剤として、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチジエトキシシラン等を使用することができる。

【0047】本発明の感光性樹脂組成物は、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル、3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチノール等を使用し、固形分濃度5重量%～50重量%とされる。

【0048】本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性、硬化性が制御された共重合樹脂を使用するので、タック性、レベリング性、耐アルカリ性、密着性、現像性、エッジ形状、表面状態、ダイナミック硬度に優れるものである。

【0049】次に、本発明のカラーフィルターについて説明する。図1は本発明のカラーフィルターの一例を示す概略構成図である。図1において、本発明のカラーフィルター1は、透明基板2に所定のパターンで形成された着色層3およびブラックマトリックス4と、着色層3を覆うように形成された保護膜5を備え、保護膜5上に液晶駆動用の透明電極6が形成されている。

【0050】このようなカラーフィルタ1を構成する透明基板2としては、石英ガラス、バイレックスガラス、合成石英板等の可挠性のないリジット材、あるいは透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可挠性を有するフレキシブル材を用いることができる。この中で特にコニンガ社製7059ガラスは、熱膨張率の小さい素材であり寸法安定性および高溫加熱処理における作業性に優れ、また、ガラス中にアルカリ成分を含まない無アルカリガラスであるため、カラー液晶表示装置に使用するカラーフィルタに適している。

【0051】カラーフィルタ1を構成する着色層3は赤色パターン3R、緑色パターン3Gおよび青色パターン3Bがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型等の所望の形態で配列されており、ブラックマトリックス4は各着色パターンの間および着色層3形成領域の外側の所定領域で設けられている。

【0052】着色層3は、染色基材を塗布し、フォトマスクを介して露光・現像して形成したパターンを染色する染色法、感光性レジスト内に予め着色顔料を分散させておき、フォトマスクを介して露光・現像する顔料分散法、印刷インキで各色を印刷する印刷法、透明基板上に予め透明導電層を形成し、この透明導電層上にポジジスト層を形成し、フォトマスクを介して露光・現像して透明導電層の所定箇所を露出させた後、透明基板を電着液中に浸漬した状態で透明導電層に通電して電着を行い着色層を形成する電着法等、いずれの方法を用いて形成してもよい。

【0053】また、ブラックマトリックス4も、上記の染色法、顔料分散法、印刷法、電着法のいずれを用いても形成することができ、また、クロム蒸着等により形成してもよい。

成物を、着色層とブラックマトリックスが形成された透明基板上にスピンドルコーター、ロールコーティング、スプレイ、印刷等の方法により、乾燥膜厚0.5 μm～2.0 μm、好ましくは1 μm～8 μmで塗布し、その後、所定のフォトマスクを介して露光し、現像して形成される。スピンドルコーターを使用する場合、回転数は500～1500回/分の範囲内で設定することが好ましい。

【0055】保護膜に対する露光はフォトマスクを介して紫外線を照射することにより行え、露光後の現像は、アルカリ現像を行った後、加熱処理(ボストペーク)を施して形成されたものである。保護膜5は、1%水酸化ナトリウム水溶液(液温度=25°C)に24時間浸漬した後の膜硬度が鉛筆硬度で4H以上であり、また、剥離を生じないのであり、極めて高い耐アルカリ性を備えている。

【0056】感光性樹脂組成物を露光、アルカリ現像した後においても、感光性樹脂組成物中には未反応の酸性基が残存しているが、本発明では、感光性樹脂組成物中に含有されるエポキシ樹脂が、この残存酸性基と加熱処理によって反応するため、形成された保護膜中にはアル*20

(共重合樹脂(1)の合成)

組成

・ベンジルメタクリレート	...	26.4 g (1.5モル%)
・ステレン	...	38.5 g (3.7モル%)
・アクリル酸	...	21.6 g (3.0モル%)
・2-ヒドロキシエチルメタクリレート	...	23.4 g (1.8モル%)

をアゾビスイソブチロニトリル5 gと共に65.0 gの酢酸-3-メトキシピルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシピル1000 gを入れた重合槽中に、100°Cで、6時間かけて滴下し、重合させ重合体溶液を得た。

【0061】この重合体溶液の固形分は40重量%、粘度は1050 mPa·s (30°C、B型粘度計) であり、重合体の酸価は1.52 mg KOH/g、水酸基価は※

・2-メタクロイルエチルイソシアネート	27.0 g
・ラウリン酸ジブチル錠	1 g
・酢酸-3-メトキシピル	22.30 g

の混合物を5時間かけて滴下した。

【0064】反応の進行はIR(赤外線吸収スペクトル)によりモニターしつつ、2200 cm⁻¹ のイソシアネート基によるピークが消失した時点とした。

【0065】得られた反応溶液の固形分は26重量%、★

(共重合樹脂(3)の合成)

組成

・ステレン	...	54.0 g (5.2モル%)
・アクリル酸	...	21.6 g (3.0モル%)
・2-ヒドロキシエチルメタクリレート	...	23.4 g (1.8モル%)

をアゾビスイソブチロニトリル5 gと共に65.0 gの酢酸-3-メトキシピルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシピル1000 gを入れた重合槽中に、100

°Cで、6時間かけて滴下し、重合させ重合体溶液を得た。

* カリと反応可能な酸性基が存在せず、したがって、保護膜は優れた耐アルカリ性を備えたものとなる。

【0057】この感光性樹脂組成物の塗布膜に対する露光とアルカリ現像を完了した後に行う加熱処理(ボストペーク)は、通常、120～250°C、5～90分程度の条件で行うことができる。この加熱処理により、感光性樹脂組成物中に含有されるエポキシ樹脂が、残存する酸性基と反応することになる。

【0058】保護膜上の透明電極は、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO)等及びその合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な成膜方法により形成され、必要に応じてフォトレジストを用いたエッチングにより所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは2.0～5.0 nm程度、好ましくは1.00～3.0 nm程度である。

【0059】以下、実施例により、本発明を詳細に説明する。

【0060】【実施例】

※ 9.0 mg KOH/g、重量平均分子量はポリスチレン換算で37,000であった。

【0062】得られた共重合体は、ステレン単位1.5モル%、ベンジルメタクリレート単位3.7モル%、アクリル酸単位3.0モル%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位1.8モル%からなるものである。

【0063】次に、得られた重合体溶液に、組成

★ 粘度は5.000 mPa·s (30°C、B型粘度計) であり、重合体は、酸価は1.20 mg KOH/g、水酸基価は5 mg KOH/g、重量平均分子量はポリスチレン換算で45,000であり、また(メタ)アクリロイル基を1.7モル%含有していた。

【0066】この重合体溶液の固形分は40重量%、粘度は2.00 mg KOH/g、重量平均分子量はポリスチレン換算で45,000であり、また(メタ)アクリロイル基を1.7モル%含有していた。

度は950mPa・s(30°C、B型粘度計)であり、重合体の酸価は150mgKOH/g、水酸基価は90mgKOH/g、重量平均分子量はポリスチレン換算で38,000であった。

・2-メタクロイルエチルイソシアネート	270g
・ラウリン酸ジブチル錫	1g
・酢酸-3-メトキシピチル	2230g

の混合物を5時間かけて滴下した。

【0069】反応の進行はIR(赤外線吸収スペクトル)によりモニターしつつ、2200cm⁻¹のイソシアネート基によるピークが消失した時点とした。

【0070】得られた反応溶液の固形分は25重量%、粘度は490mPa・s(30°C、B型粘度計)であり、重合体は、酸価は120mgKOH/g、水酸基価は5mgKOH/g、重量平均分子量はポリスチレン換算で45,000であり、また(メタ)アクリロイル基を14.5モル%含有していた。

(実施例1) 厚み1.1mmのガラス基板(旭硝子(株)製AL材)上に、下記の組成の赤色感光性樹脂をスピンドルコティング法により塗布(塗布厚み1.5μm)し、その後、70°Cのオーブン中で30分間乾燥し※

(赤色感光性樹脂の組成)

・ビラゾロンレッド(赤色顔料)	…	10重量部
・ポリビニルアルコール/5%スチルバソリウムキノリウム(感光性樹脂)	…	5重量部
・水	…	85重量部

(緑色感光性樹脂の組成)

・リオノールグリーン2Y-301(緑色顔料)	…	9重量部
・ポリビニルアルコール/5%スチルバソリウムキノリウム(感光性樹脂)	…	5重量部
・水	…	86重量部

(青色感光性樹脂の組成)

・ファストゲンブルー(青色顔料)	…	3重量部
・ポリビニルアルコール/5%スチルバソリウムキノリウム(感光性樹脂)	…	5重量部
・水	…	92重量部

次に、上記の着色層を形成したガラス基板上に、下記の組成の感光性樹脂組成物をスピンドルコティング法により★

(感光性樹脂組成物の調製)

下記組成

・上記で合成した共重合樹脂(1)(固形分26重量%)

・ジベンタエリスリトールベンタアクリレート(サートマー社製、SR399)	…	46.8重量部
	…	9.1重量部

・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェルエボキシ社製、エビコート180S70)	…	5.2重量部
・2-メチル-1-[4-メチルオキシ]フェニル-2-モルフォリノプロパン	…	1.8重量部

・2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,5,4',5'-(テトラフェニル)-1,2'-ビイミダゾール	…	1.3重量部
	…	

* 【0067】得られた共重合体は、ステレン単位52モル%、アクリル酸単位30モル%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位18モル%からなるものである。

【0068】次に、得られた重合体溶液に、組成	…	
	…	
	…	

※た。次いで、所定のパターンのフォトマスクを介して塗布面に水銀ランプを用いて露光を行い、水によるスプレーモード像を1分間行って、赤色画素を形成すべき領域に赤色のレリーフパターンを形成した。さらに、その後、150°Cで30分間加熱して硬化処理を施した。

【0071】次に、下記の組成の緑色感光性樹脂を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のレリーフパターンを形成した。

【0072】さらに、下記の組成の青色感光性樹脂を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、青色画素を形成すべき領域に青色のレリーフパターンを形成し、赤(R)、緑(G)、青(B)の3色からなる着色層を作成した。

- ・ジエチレングリコールジメチルエーテル … 29. 6 重量部
- ・3-メトキシピチルアセテート … 6. 2 重量部

を室温で攪拌・混合し、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。

【露光・現像工程】感光性樹脂組成物の塗布膜から100μmの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液

(液温23°C) 中に1分間浸漬してアルカリ現像し、感*10

(感光性樹脂組成物の調製)

下記組成

- ・上記で合成した共重合樹脂(3)(固形分25%) … 46. 8 重量部
- ・ジベンタエリスリトリールベンタアクリレート(サートマー社製、SR399) … 9. 1 重量部
- ・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エビコート180S70) … 5. 2 重量部
- ・2-メチル-1-[4-メチルチオ]フェニル-2-モルフォリノプロパン … 1. 8 重量部
- ・2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビペイミダゾール … 1. 3 重量部
- ・ジエチレングリコールジメチルエーテル … 29. 6 重量部
- ・3-メトキシピチルアセテート … 6. 2 重量部

を室温で攪拌・混合し、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。

(比較例) 実施例1における感光性樹脂組成物に代え ※

(感光性樹脂組成物の調製)

下記組成

- ・オ-ケレゾールノボラックエポキシアクリレート(水酸基の50%を無水フタル酸と反応したもの) … 8. 8 重量部
- ・ジベンタエリスリトリールヘキサアクリレート … 8. 8 重量部
- ・オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 … 2. 0 重量部
- ・開始剤(イルガキュア-369) … 0. 4 重量部
- ・酢酸-3-メトキシピチルアルコール … 8. 0 重量部

を室温で攪拌・混合し、感光性樹脂組成物を調製した。

【0074】得られた各カラーフィルタの保護膜について、下記の条件で、タック性、レベリング性、耐アルカリ性、密着性、現像性、エッジ形状、表面状態、ダイナミック硬度を評価した。

【0075】(耐アルカリ性、保護膜の表面状態、ダイナミック硬度) 1%水酸化ナトリウム水溶液(液温23°C) 中に試料を24時間浸漬した後、引き上げ、保護膜の硬度をダイナミック硬度計(島津ダイナミック超微小硬度計D-UH-201S、押し込み荷重一定試験: 三角圧子: 1.15°、荷重: 5mN、負荷速度定数: 6、保持時間: 5s e c) で測定し、また外観を下記の評価基準で評価した。

【0076】外観の評価基準

○: 保護膜に変化がみられない

△: 保護膜の表面に荒れ、気泡を生じる

* 光性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。

【0073】その後、基板を180°Cの雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して保護膜を形成し、本発明のカラーフィルタを得た。

(実施例2) 実施例1における感光性樹脂組成物に代えて、下記で調製した感光性樹脂組成物を同様に使用した以外は同様にしてカラーフィルターを作成した。

※で、下記で調製した感光性樹脂組成物を同様に使用した以外は同様にしてカラーフィルターを作成した。

×: 保護膜の一部乃至全部が剥離する

(現像性、エッジ形状) 0. 05%水酸化カリウム水溶液(23°C) に1分間浸漬して未露光部分を完全に除去したときの保護膜バーンの外周形状を下記の基準で評価した。○: 外周形状が直線性を保ち、うねり、しわ等がみられない×: 外周形状に直線性がみられず、うねり、しわ等が生じている

(タック性) 露光、現像処理後の表面のタックを見て、下記の基準で評価した。

○: タックがない。

×: タックがある。

(レベリング性) 乾燥塗布後の表面状態を観測し、下記の基準で評価した。

○: 平坦になっている。

×: 平坦性に欠け、表面が柚子肌状になっている。

○、610)にて引き剥がし試験を行ない、下記の基準で評価した。

○：正方形の各目に剥がれがない。

×：正方形の各目に剥がれが生じた。

*【0077】結果を下記表3に示す。

【0078】

【表3】

*

	実施例1	実施例2	比較例
耐アルカリ性 表面状態	○	○	×
ダイヤモンド硬度	4.5	4.6	3.5
現像性、エッジ形状	○	○	×
タック性	○	○	×
レベリング性	○	○	○
密着性	○	○	○

【0079】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性、硬化性が制御された共重合樹脂を使用するので、タック性、レベリング性、耐アルカリ性、密着性、現像性、エッジ形状、表面状態、ダイナミック硬度に優れるものとできる。また、この感光性樹脂組成物を保護膜形成に使用することにより、製造工程が簡便であり、かつ、優れた平坦性を備え、表示品質に優れた信頼性の※

20※高いカラーフィルタとなしえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のカラーフィルタの一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

1…カラーフィルタ、2…透明基板、3…着色層、4…ブラックマトリックス、5…保護膜、6…透明電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 塩田 聰

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 西島 弘敬

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 向山 智明

神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 ザ・
インクテック株式会社内

(72)発明者 三橋 修一

神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 ザ・
インクテック株式会社内